



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 06 211 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 06 211.7
㉑ Anmeldetag: 25. 2. 94
㉒ Offenlegungstag: 31. 8. 95

㉓ Int. Cl.⁶:
C 09 J 175/04
C 08 G 18/12
C 08 G 18/66
E 04 B 1/38
// B 32 B 7/12,15/00,
21/00,27/00,C08J
5/12,B32B 13/00,
19/00

DE 44 06 211 A 1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Grünwälder, Bernhard, 41363 Jüchen, DE; Klein,
Johann, Dr., 40233 Düsseldorf, DE; Daute, Peter, Dr.,
45127 Essen, DE; Dziallas, Michael, Dr., 42781 Haan,
DE; Thiele, Lothar, Dr., 42799 Leichingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ Lösungsmittelfreie Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe

㉗ Niedrigviskose, zumindest vorwiegend lösungsmittelfreie Polyurethanklebstoffe mit guter Lagerstabilität können aus Polyolen, di- oder polyfunktionellen Isocyanatverbindungen und im Mittel monofunktionellen, bei Raumtemperatur flüssigen Hydroxylverbindungen mit Hydroxylzahlen von 30 bis 250 hergestellt werden.

DE 44 06 211 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft lösungsmittelfreie einkomponentige Polyurethan-Klebstoffe und ihre Verwendung zum Verkleben flexibler und starrer Substrate.

Stand der Technik

Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoffe sind z. B. aus dem Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, Hrsg. W. Becker, D. Braun, S. 650, Hanser-Verlag, München, 1993, und J. Fock, D. Schedlitzki, Adhäsion, 32, Nr. 10, S. 13, (1988) bekannt. Es handelt sich bei ihnen um mit Isocyanatgruppen terminierte Präpolymere, die aus Polyether- oder Polyesterpolyolen durch Umsetzung mit einem stöchiometrischen Überschuß von di- oder polyfunktionellen Isocyanaten hergestellt werden.

Gegenüber zweikomponentigen Polyurethanklebstoffen bieten sie dem Anwender den Vorteil, daß das Mischen zweier Komponenten, bei dem zudem genaue Mischungsverhältnisse eingehalten werden müssen, entfällt. Die Aushärtung der Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe erfolgt durch den Zutritt von Wasser oder Wasserdampf, im allgemeinen in der Form von Luftfeuchtigkeit.

Sowohl lösungsmittelhaltige als auch lösungsmittelfreie Klebstoffe sind bekannt.

In der DE 31 39 967 A1 werden beispielsweise Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe beschrieben, die tertiäre Stickstoffatome und Phosphorsäureester enthalten und sich durch besonders kurze Abbindezeiten auszeichnen. Die Polyurethane werden hier aus di- und trifunktionellen Polyolen und technischem Diphenylmethandiisocyanat aufgebaut.

Wegen der Verwendung trifunktioneller Reaktanden steigt die Viskosität erwartungsgemäß stark an, so daß die Klebstoffe 5 bis 50 Gew.% eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmittels enthalten, damit Viskositäten von 1000 bis 20 000, vorzugsweise von 3000 bis 6000 mPa·s erhalten werden.

In der EP 103 453 A2 werden Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoffe beschrieben, die aus Reaktionsprodukten von Polyolen mit primären und sekundären OH-Gruppen und Diphenylmethandiisocyanat aufgebaut sind und als Härtungsbeschleuniger Bis-[2-N,N-(dialkylamino)alkyl]ether enthalten. Angaben über die Viskosität der Klebstoffe sind dieser Schrift nicht zu entnehmen. Die Anwendung für die Direktverglasung von Scheiben im Automobilbau läßt jedoch eine relativ hohe Viskosität erwarten. Außerdem enthalten alle diese Klebstoffe Lösungsmittel.

In der EP 300 388 A2 werden Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe beschrieben, denen Reaktionsprodukte aus Amin und Isocyanat zugefügt wurden, um eine Erhöhung der Viskosität bzw. eine strukturviskose Einstellung der Klebstoff-Massen zu erreichen.

In der GB 21 37 638 A werden thermisch aktivierbare Polyurethanschmelzklebstoffe beschrieben, bei denen bis zu 40 mol % der NCO-Gruppen mit einem monofunktionellen Reaktanden umgesetzt werden. Durch den monofunktionellen Reaktanden wird die Aktivierbarkeit der Klebstoffe durch Wärmeeinwirkung verlängert. Als monofunktionelle Reaktanden werden bevorzugt monofunktionelle Alkohole mit 4 bis 14 C-Atomen eingesetzt. Die offenbarten Klebstoffe enthalten zwar keine Lösungsmittel, sind aber bei Raumtemperatur fest und müssen deshalb bei Temperaturen von 60 bis 100° C appliziert werden.

Aus der DE 12 51 521 A1 ist die Umsetzung von technischem Diphenylmethandiisocyanat, das Monomere mit höherer Funktionalität als 2 enthält, mit monofunktionellen Alkoholen zur Verbesserung der Verträglichkeit mit den übrigen Komponenten von Polyurethankunststoffen beschrieben. Als geeignete Alkohole werden unter anderem die gesättigten linearen Alkohole der homologen Reihe von Ethanol bis Eicosanol genannt. Auch die Verwendung von Ricinoleylalkohol, einem bifunktionellem Alkohol, wird in Beispiel 3 genannt. Die Polyurethane werden für Gießharze und Schäume verwendet. Ein Hinweis zur Herstellung niedrigviskoser, lösungsmittelfreier, lagerstabiler einkomponentiger Polyurethanklebstoffe findet sich nicht.

Aus der EP 19 375 A2 ist bekannt, technischem Diphenylmethandiisocyanat monofunktionelle Verbindungen zuzusetzen, um seine Funktionalität zu reduzieren. Als besonders geeignet werden monofunktionelle lineare Alkanole mit 6 bis 18 C-Atomen genannt. Auch verzweigte Alkohole, Amine und Säuren, insbesondere Tallölfettsäure werden allgemein als geeignet beschrieben. Die Polyurethane werden für Schäume verwendet; ein Hinweis zur Herstellung von einkomponentigen Klebstoffen findet sich nicht.

In der bereits erwähnten EP 300 388 A2 werden zwar Addukte von monofunktionellen Verbindungen mit Polyisocyanaten beschrieben, die auch in situ erzeugt werden können, die Additionsprodukte werden aber gerade zur Erhöhung der Viskosität eingesetzt.

In der DE 41 14 022 A2 wird die Verwendung von partiell dehydratisiertem Ricinusöl als Reaktivbestandteil einer Polyolkomponente für Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe beschrieben. Über die Menge an dehydratisiertem Ricinusöl können die offene Zeit und die Topfzeit der Klebstoffe verlängert werden. Eine Lehre zur Herstellung niedrigviskoser, lösungsmittelfreier, lagerstabiler einkomponentiger Polyurethanklebstoffe kann der Schrift nicht entnommen werden.

Ein Teil der bisher bekannten Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe hat den Nachteil, daß wegen der hohen Viskosität der Basispolymeren zur Erreichung einer verarbeitbaren Viskosität Lösungsmittel zugesetzt werden müssen, die unter Umständen toxikologisch bedenklich sind, auf jeden Fall aber zu einer Geruchsbelästigung führen.

Durch Verwendung von reinem Diphenylmethandiisocyanat, das frei von höherfunktionalen Anteilen ist, können zwar im Prinzip lösungsmittelfreie Klebstoffe hergestellt werden, doch steht deren Anwendung die

relativ hohe Flüchtigkeit des reinen Diphenylmethandiisocyanats in Verbindung mit seinem toxikologischen Potential entgegen.

Aufgabe der Erfindung ist demnach, durch teilweise Substitution der Polyol durch im Mittel monofunktionelle Alkohole, insbesondere bei Raumtemperatur flüssige Alkohole mit Hydroxylzahlen von 30 bis 250, Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe zur Verfügung zu stellen, die

- toxikologisch relativ unbedenkliche Polyisocyanate mit einer mittleren Funktionalität > 2 , insbesondere das polymere Diphenylmethandiisocyanat, enthalten,
- eine so niedrige Eigenviskosität aufweisen, daß kein Zusatz von organischem Lösungsmittel erforderlich ist, um verarbeitbar zu sein, und
- auch nach längerer Lagerung sowohl bei hohen als auch tiefen Temperaturen weder einen nicht akzeptablen Viskositätsanstieg noch Ausfällungen zeigen, und
- keinerlei Einbußen bezüglich der klebtechnischen Eigenschaften aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind niedrigviskose, zumindest vorwiegend lösungsmittelfreie Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe, enthaltend

- a) Präpolymere, herstellbar durch Reaktion von Alkoholen mit einem stöchiometrischen Überschuß von polyfunktionellen Isocyanaten mit einer mittleren Funktionalität größer als 2 und bis zu 4,
- b) gewünschtenfalls Zusatzstoffe,
- c) gewünschtenfalls Lösungsmittel,

bei denen die Alkohole Mischungen von Polyolen mit im Mittel monofunktionellen Alkoholen darstellen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser Klebstoffe zur Verklebung flexibler und starrer Substrate.

Die erfindungsgemäßen Präpolymeren können durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Alkoholen, die Mischungen von Polyolen mit im Mittel monofunktionellen Alkoholen darstellen, unter Ausbildung von Urethangruppen und endständigen Isocyanatgruppen erhalten werden.

Als Polyole können die dem Fachmann bekannten, in der Polyurethanchemie üblichen Polyether- und Polyester-Polyole verwendet werden, wie sie z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 304–5, Verlag Chemie, Weinheim, beschrieben sind.

Die verwendeten Polyole sind bevorzugt difunktionell und weisen Hydroxylzahlen von 10 bis 200, bevorzugt von 25 bis 100 auf.

Wegen ihrer niedrigen Ausgangsviskosität werden bevorzugt Polyetherpolyole auf der Basis von Propylenoxid eingesetzt, besonders bevorzugt difunktionelle Polypropylenglykole mit Molekulargewichten (Zahlenmittel) von 1000 bis 6000.

Aus der Definition der mittleren Funktionalität der polyfunktionellen Isocyanate von > 2 geht hervor, daß sowohl Isocyanate mit einer Funktionalität von 3 oder höher allein oder in Abmischung mit Isocyanaten mit einer Funktionalität von 2 verwendet werden können.

Die Obergrenze der mittleren Funktionalität der polyfunktionellen Isocyanate liegt bei 4.

Als polyfunktionelle Isocyanate mit einer mittleren Funktionalität > 2 können die in der Polyurethanchemie üblichen, dem Fachmann bekannten Produkte eingesetzt werden, wie sie z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 303–4, Verlag Chemie, Weinheim, beschrieben sind. Als Beispiele seien über Biuretgruppen trimerisierte Isocyanate, wie etwa trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat Desmodur® N, oder deren Gemische mit Diisocyanaten oder über Isocyanuratgruppen trimerisierte Isocyanate oder ihre Gemische mit Diisocyanaten genannt. Auch die Addukte von Diisocyanaten an Polyole, z. B. von Toluylendiisocyanat an Trimethylolpropan sind geeignet. Bevorzugt werden aromatische di- oder polyfunktionelle Isocyanate eingesetzt, besonders bevorzugt Diphenylmethandiisocyanat in seiner technischen, höherfunktionelle Moleküle enthaltenden Qualität, die z. B. unter der Bezeichnung Desmodur® VKS-H (Bayer AG, Leverkusen) im Handel ist.

Die zur anteiligen Substitution der Polyole eingesetzten monofunktionellen Alkohole müssen so beschaffen sein, daß die klebtechnischen Eigenschaften nicht negativ beeinflußt werden. Weiterhin darf auch nach längerer Lagerung bei tiefen oder höheren Temperaturen keine Veränderung des Klebstoffs auftreten, dergestalt, daß sich Ausfällungen bilden oder es zu einem nicht akzeptablen Viskositätsanstieg kommt.

Geeignete monofunktionelle Alkohole liegen bei Raumtemperatur in flüssiger Form vor, wobei unter Raumtemperatur Temperaturen von 18 bis 23°C zu verstehen sind. Die geeigneten Alkohole haben Hydroxylzahlen von 30 bis 250, bevorzugt von 50 bis 150. Besonders geeignet im Sinne der Erfindung sind die sogenannten Guerbet-Alkohole, die durch Selbstkondensation von Alkoholen unter dem Einfluß von Alkali bei 200 bis 260°C gebildet werden. Besonders eignen sich Guerbetalkohole mit 16 bis 28 C-Atomen.

Auch die Umsetzungsprodukte von Guerbetalkoholen mit Alkylenoxiden, vorzugsweise Propylenoxid, sind im Sinne der Erfindung verwendbar.

Weiterhin eignen sich Monoalkohole, die sich von Estern der Ricinolsäure mit Alkoholen ableiten, z. B. Ricinolsäuremethylester.

Neben den Guerbetalkoholen, die überwiegend in streng monofunktioneller Form vorliegen, eignen sich auch solche Hydroxylverbindungen, die eine mittlere Funktionalität von etwa 1 aufweisen.

Besonders gut eignet sich für diesen Zweck partiell dehydratisiertes Ricinusöl mit Hydroxylzahlen von 50 bis

150, bevorzugt von 60 bis 110. Das partiell dehydratisierte Ricinusöl kann auf an sich bekannte Weise, z. B. nach der Lehre der britischen Patentschrift GB-B 671 638 aus Ricinusöl durch Zusatz von ca. 0,5 Gew.% phosphoriger Säure durch Erhitzen auf 230 bis 260°C hergestellt werden.

Weiterhin eignen sich Triglyceride von ungesättigten Fettsäuren, die durch partielle oder vollständige Epoxidation und nachfolgende partielle oder vollständige Ringöffnung mit Alkoholen oder Carbonsäuren in im statistischen Mittel monofunktionelle Alkohole überführt wurden. Auch partiell acylierte Ringöffnungsprodukte epoxidierter Triglyceride mit Alkoholen sind geeignet.

Die erfindungsgemäßen Monoalkohole werden zur Substitution der Polyole in Mengen von 5 bis 60 Gew.%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.% bezogen auf das Polyol eingesetzt.

Den erfindungsgemäßen Präpolymeren können Zusatzstoffe wie Katalysatoren zur Beschleunigung der Aushärtung, z. B. tertiäre Amine wie Dimorpholinodiethylether, Bis-[2-N,N-(dimethylamino)ethyl]ether oder Sn-Verbindungen wie z. B. Dibutylzinndilaurat oder Zinn-II-octoat, Alterungs- und Lichtschutzmittel, Trockenmittel, Stabilisatoren, z. B. Benzoylchlorid, Haftvermittler zur Verbesserung der Adhäsion, Weichmacher, z. B. Dioctylphthalat, sowie Pigmente und Füllstoffe zugegeben werden.

Die Mengen der Zusatzstoffe liegen zwischen 0,01 und etwa 20 Gew.% bezogen auf den Klebstoff.

Es ist möglich, wenngleich nicht bevorzugt, auch Lösungsmittel, wie z. B. aromatische Lösungsmittel oder Ester wie Butylacetat oder Dimethylformamid den erfindungsgemäßen Klebstoffen in Mengen von bis zu 5 Gew.% — bezogen auf den Klebstoff — zuzusetzen.

Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Isocyanate sollte in der Regel unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser gearbeitet werden, d. h., es müssen wasserfreie Rohstoffe eingesetzt werden, und der Zutritt von Feuchtigkeit während der Reaktion ist zu vermeiden.

Die Herstellung der Präpolymere kann durch Umsetzung des Gemisches aus Polyolen und monofunktionellem Alkohol mit einem stöchiometrischen Überschuß von di- oder polyfunktioneller Isocyanatverbindung erfolgen.

Nach einer anderen Ausführungsform ist es auch möglich, die monofunktionelle Hydroxylverbindung in einer vorgeschalteten Reaktion mit der Isocyanatverbindung umzusetzen.

Üblicherweise werden das Polyol und der im Mittel monofunktionelle Alkohol bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Rühren vermischt. Falls gewünscht, kann ein Beschleuniger zugegeben werden. Anschließend wird das Polyisocyanat unter Rühren zugefügt. Falls gewünscht, kann dabei auf Temperaturen von 50 bis 150°C erwärmt werden.

Das NCO : OH-Äquivalent-Verhältnis liegt dabei zwischen 2,5 : 1 bis 15 : 1, bevorzugt zwischen 4 : 1 und 10 : 1.

Man läßt die Mischung solange reagieren, bis der theoretische Gehalt an NCO-Gruppen erreicht ist, d. h. der Wert, der sich ergibt, wenn alle Hydroxylgruppen abreagiert sind und nur noch überschüssige NCO-Gruppen vorliegen. In der Regel betragen die Reaktionszeiten zwischen 10 Minuten und 3 Stunden.

Nach Erreichen des gewünschten NCO-Gehaltes läßt man das Präpolymer abkühlen. Falls gewünscht, können anschließend noch weitere Zusatzstoffe wie Trockenmittel, Stabilisatoren oder Härtingsbeschleuniger zugefügt werden.

Die auf diese Weise hergestellten Klebstoffe können Viskositäten von 3000 bis 25 000 mPa·s, bevorzugt 5000 bis 10 000 mPa·s aufweisen, bestimmt mit dem Brookfield-Viskosimeter LVT, mit geeigneter Spindel, bei geeigneter Umdrehungszahl pro Minute.

Bis zu ihrer Verwendung werden die Klebstoffe in verschlossenen Gebinden unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelagert.

Der Auftrag der einkomponentigen Klebstoffe auf die Substrate kann durch Gießen, Streichen, Rakeln, Walzen, Spritzen oder Auftragen einer Klebstoffraupe erfolgen.

Bevorzugt werden einkomponentige Polyurethanklebstoffe für solche Substrate eingesetzt, die bereits Wasser enthalten oder einen leichten Zutritt von Luftfeuchtigkeit ermöglichen. Dazu gehören Werkstoffe wie Holz, Spanplatten, Schaumstoffe und andere poröse Substrate. Sofern für die Aushärtung Feuchtigkeit ausschließlich aus der Luft geliefert werden muß, darf die relative Feuchte gewisse Mindestwerte, in der Regel 40 Prozent bei Raumtemperatur nicht unterschreiten. Andernfalls kann durch Aufsprühen von Wassernebeln die erforderliche Feuchtigkeit zugeführt werden.

Nach dem Klebstoffauftrag müssen die Substrate innerhalb eines gewissen Zeitraums, der offenen Zeit, zusammengefügt werden. Die offene Zeit kann je nach verarbeitungstechnischen Anforderungen von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden variieren. Sie wird wesentlich bestimmt durch die chemische Zusammensetzung des Klebstoffs, die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur.

Das Verkleben der Substrate kann unter einem geringen Anpreßdruck von etwa 2 bis 20 N/cm² erfolgen, bis der Klebstoff eine gewisse Anfangsfestigkeit erreicht hat.

Die erfindungsgemäßen Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe können für wichtige industrielle Klebprozesse verwendet werden, z. B. für die großflächige Verklebung von Schichtstoffplatten, für die Verklebung von Blechen, die Verklebung von Kunststoffen und von Holzwerkstoffen. Auch die Anwendung im Bausektor zur Verklebung von Zement- und Gipsplatten oder Mineralfaserplatten ist denkbar.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit liegt in der Verklebung von Weichschaumplatten für Dichtungs- und Verpackungszwecke.

Auch die Verklebung von Folienverbunden ist möglich.

Beispiele

Alle prozentuale Angaben in den Beispielen verstehen sich, sofern nicht anders angegeben, als Gewichtspro-

zent.

Beispiel 1

Auswahl geeigneter Monoalkohole

Um den Einfluß von verschiedenen Monoalkoholen bei der Reaktion mit höherfunktionellem technischen Diphenylmethandiisocyanat zu überprüfen, wurde technisches MDI (Desmodur VKS-H®, Bayer), das eine Funktionalität von 2,7 besitzt, mit soviel Monoalkohol umgesetzt, daß eine mittlere Funktionalität von 2,0 resultiert.

Dafür wurden jeweils 100 g Desmodur VKS-H® mit den in Tabelle 1 angegebenen Mengen der verschiedenen Monoalkohole bei 50°C umgesetzt, bis der angegebene NCO-Gehalt erreicht war. Anschließend wurde die Viskosität mit dem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C mit Spindel 6 bei 20 Umdrehungen pro Minute gemessen.

Tabelle 1

Bsp	Monoalkohol	Menge [g]	NCO-Gehalt [%]	Viskosität [mPas]
1a	Methanol	5,9	22,0	10.000
1b	Ethanol	8,5	21,4	7.000
1c	1-Propanol	11,1	20,9	5.250
1d	2-Propanol	11,1	20,9	kristallin
1e	1-Butanol	13,7	20,4	6.750
1f	1-Octanol	24,0	18,8	kristallin
1g	2-Ethylhexanol	24,0	18,8	4.250
1h	Rilanit G 20	54,5	15,1	1.400
1i	Edenor MeRi	67,7	13,9	1.750
1j	Lorol C 18	50,0	15,6	kristallin

Rilanit G20® (Henkel) ist ein Guerbetalkohol mit 20 C-Atomen und einer Hydroxylzahl von 190.
 Edenor MeRi® (Henkel) ist Ricinolsäuremethylester mit einer Hydroxylzahl von 153.
 Lorol C18® (Henkel) ist technischer Stearylalkohol mit einer Hydroxylzahl von 206.

Nur mit den bei Raumtemperatur flüssigen Monoalkoholen der Beispiele 1h und 1i mit einer Hydroxylzahl unter 250 kann die gewünschte niedrige Viskosität erreicht werden.

Beispiel 2

Herstellung eines niedrigviskosen 1-K-Polyurethan-Klebstoffs

Ansatz:

- A) 500,0 g Desmodur VKS-H®
- B) 200,0 g partiell dehydratisiertes Ricinusöl, OHZ = 70
- C) 300,0 g Polypropylenglyk 1, OHZ = 28
- D) 0,5 g Formrez UL 24®
- E) 0,5 g Benzoylchlorid
- F) 0,8 g Bis-[2-N,N-(dimethylamino)ethyl]ether

Formr z UL 24® (Firma Witco) ist ein Sn-haltiger Beschleuniger.

Herstellung

- 5 Die Komponenten A, B und C wurden unter Stickstoff in einem Rühraggregat gemischt und mit der Komponente D versetzt. Unter Rühren und Erwärmen wurde die Temperatur bis auf 120°C gebracht und danach noch 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt, bis ein NCO-Gehalt von 13,8% erreicht war. Die Reaktionsmischung wurde auf 80°C abgekühlt und die Komponente E zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Komponente F eingerührt.
- 10 Man erhielt einen klaren, hellbraunen Klebstoff mit folgenden Eigenschaften:

NCO-Gehalt	13,8%
Viskosität nach Herstellung	7000 mPa·s
Viskosität nach 5 Wochen Lagerung bei 40°C	8700 mPa·s
15 Viskosität nach 12 Wochen Lagerung bei 40°C	12 200 mPa·s
offene Zeit auf Buche 20°C, 65% rel. Luftfeuchte	15 min
Wärmestandfestigkeit bei 80°C geprüft nach Watt 91	11,0 N/mm²
Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D3	5,4 N/mm²
20 Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D4	6,2 N/mm²

Die Messung der Viskosität erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Wärmestandfestigkeit wird mit dem vom Fachverband der Klebstoffindustrie entwickelten Wood Adhesives Temperature Test WATT'91 geprüft.

- 25 Die Messung der Zugscherfestigkeit wird nach der europäischen Norm EN 204 durchgeführt.

Für die Beanspruchungsgruppe D3 werden die Klebeverbindungen nach 7 Tagen Lagerung bei Normklima 4 Tage in kaltem Wasser belastet; für die Beanspruchungsgruppe D4 werden die Klebeverbindungen nach 7 Tagen Lagerung bei Normklima 6 Stunden in kochendem Wasser belastet.

Die Messung der Zugscherfestigkeit erfolgt jeweils 7 Tage nach der Belastung.

30

Beispiel 3

Herstellung eines niedrigviskosen 1-K-Polyurethan-Klebstoffs

- 35 Ansatz:

- A) 500,0 g Desmodur VKS-H®
 B) 300,0 g partiell dehydratisiertes Ricinusöl, OHZ = 70
 C) 300,0 g Polypropylenglykol, OHZ = 28
 40 D) 0,5 g Formrez UL 24®
 E) 0,5 g Benzoylchlorid
 F) 0,8 g Bis-[2-N,N-(dimethylamino)ethyl]ether

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben.

- 45 Man erhält einen klaren, hellbraunen Klebstoff mit folgenden Eigenschaften:

NCO-Gehalt	12,0%
Viskosität nach Herstellung	7600 mPa·s
Viskosität nach 5 Wochen Lagerung bei 40°C	8500 mPa·s
50 Viskosität nach 12 Wochen Lagerung bei 40°C	10 000 mPa·s
offene Zeit auf Buche 20°C, 65% rel. Luftfeuchte	15 min
Wärmestandfestigkeit bei 80°C geprüft nach Watt 91	8,5 N/mm²
Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D3	6,8 N/mm²
35 Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D4	6,4 N/mm²

Vergleichsbeispiel 1

Klebstoff auf Basis von reinem Diphenylmethandiisocyanat

- 60 Ansatz:

- A) 500,0 g Diphenylmethandiisocyanat, rein
 B) 200,0 g partiell dehydratisiertes Ricinusöl, OHZ = 70
 C) 300,0 g Polypropylenglykol, OHZ = 28
 65 D) 0,5 g Formrez UL 24®
 E) 0,5 g Benzoylchlorid
 F) 0,8 g Bis-[2-N,N-(dimethylamino)ethyl]ether

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben.
Man erhält einen klaren, hellbraunen Klebstoff mit folgenden Eigenschaften:

NCO-Gehalt	15,1%	
Viskosität nach Herstellung	1200 mPa · s	5
Viskosität nach 5 Wochen Lagerung bei 40° C	2000 mPa · s	
Viskosität nach 12 Wochen Lagerung bei 40° C	4000 mPa · s	
offene Zeit auf Buche 20° C, 65% rel. Luftfeuchte	15 min	
Wärmebeständigkeit bei 80° C geprüft nach Watt 91	2,9 N/mm ²	10
Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D3	0,7 N/mm ²	
Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D4	0,3 N/mm ²	

Vergleichsbeispiel 2

Klebstoff auf Basis von polymerem Diphenylmethandisocyanat ohne monofunktionelle Verbindung als Ersatz für Polyol 15

Ansatz:

- A) 500,0 g Desmodur VKS-H® 20
C) 500,0 g Polypropylenglykol, OHZ = 28
D) 0,5 g Formrez UL 24®
E) 0,5 g Benzoylchlorid
F) 0,8 g Bis-[2-N,N-(dimethylamino)ethyl]ether 25

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben.
Man erhält einen klaren, hellbraunen Klebstoff mit folgenden Eigenschaften:

NCO-Gehalt	14,4%	
Viskosität nach Herstellung	5600 mPa · s	30
Viskosität nach 5 Wochen Lagerung bei 40° C	84 000 mPa · s	
Viskosität nach 12 Wochen Lagerung bei 40° C	gelert	
offene Zeit auf Buche 20° C, 65% rel. Luftfeuchte	15 min	
Wärmebeständigkeit bei 80° C geprüft nach Watt 91	10,2 N/mm ²	35
Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D3	6,3 N/mm ²	
Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D4	5,3 N/mm ²	

Patentansprüche

1. Niedrigviskose, zumindest vorwiegend lösungsmittelfreie Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe, enthaltend
 - a) Präpolymere, herstellbar durch Reaktion von Alkoholen mit einem stöchiometrischen Überschuß von polyfunktionellen Isocyanaten mit einer mittleren Funktionalität größer als 2 und bis zu 4,
 - b) gewünschtenfalls Zusatzstoffe,
 - c) gewünschtenfalls Lösungsmittel,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole Mischungen von Polyolen mit im Mittel monofunktionellen Alkoholen darstellen. 40
2. Niedrigviskose, zumindest vorwiegend lösungsmittelfreie Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe, bestehend aus
 - a) 75 bis 100 Gew.% Präpolymeren, herstellbar durch Reaktion von Alkoholen mit einem stöchiometrischen Überschuß von polyfunktionellen Isocyanaten mit einer mittleren Funktionalität von größer 2 und bis zu 4,
 - b) gewünschtenfalls 0,01 bis etwa 20 Gew.% an Zusatzstoffen,
 - c) gewünschtenfalls bis zu etwa 5 Gew.% an Lösungsmitteln,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole Mischungen von Polyolen mit im Mittel monofunktionellen Alkoholen darstellen. 50
3. Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die im Mittel monofunktionellen Alkohole bei Raumtemperatur flüssig sind und eine Hydroxylzahl von 30 bis 250, bevorzugt 50 bis 150 aufweisen. 60
4. Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen aus Polyolen und im Mittel monofunktionellen Alkoholen 5 bis 60 Gew.%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.% der im Mittel monofunktionellen Alkohole enthalten. 60
5. Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole Polyether auf Basis von Polypropylen darstellen. 65
6. Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der im Mittel monofunktionelle Alkohol dehydratisiertes Ricinusöl mit einer Hydroxylzahl von 50 bis 150, bevorzugt 60 bis 110 darstellt.